

никелевые покрытия с высокими скоростью и выходом по току. При этом электролит никелирования вообще не содержит блескообразующих добавок, так как импульсный ток выступает в качестве своеобразного блескообразователя, обеспечивающего необходимую поляризацию электрода за счет использования высоких амплитудных плотностей тока.

Экспериментальным путем нами установлено, что применение реверсного электролиза с плотностями тока в катодном и анодном импульсах до  $50 \text{ А/дм}^2$  и длительностью импульсов до 10 мс позволяет осаждать покрытия толщиной до 400 мкм с отсутствием дендритообразования на острых кромках покрываемых поверхностей инструмента. Во всех случаях при использовании импульсного и реверсного режимов электролиза получено качественное блестящее покрытие с отсутствием дендритов, также при нестационарных режимах электролиза суммарное время осаждения никелевого покрытия уменьшалось в 5-10 раз, по сравнению со стационарным режимом.

УДК 544.6

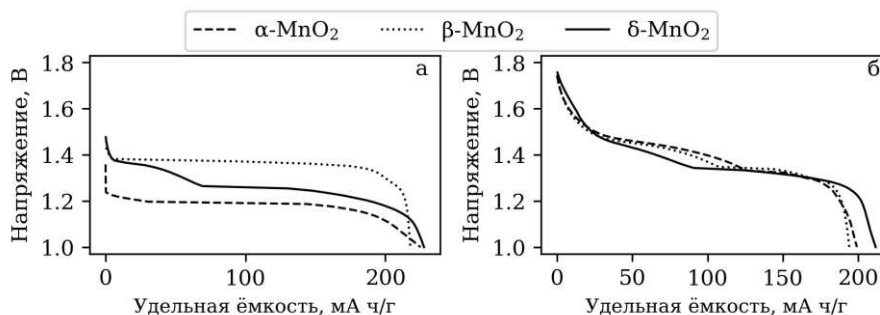
В.В. Семёнов

(Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь)

### **РОЛЬ КАТИОНОВ МАРГАНЦА В ПРОЦЕССАХ ЗАРЯДА-РАЗРЯДА ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Положительные электроды водных цинк-ионных аккумуляторов на основе  $\text{MnO}_2$  характеризуются сложным механизмом разряда, для которого характерно параллельное протекание интеркаляции цинка и катионов водорода в  $\text{MnO}_2$ , а также восстановление атомов Mn (IV) до Mn(III,II) [1]. При последующем заряде происходит переосаждение диоксида марганца, который покрывает поверхность исходного электрода [2]. В результате этих процессов кривые разряда-заряда аккумулятора существенно изменяются в процессе работы. На рис. 1 представлены разрядные кривые для положительных, электродов, содержащих различные полиморфные модификации диоксида, а именно,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ . Разрядные кривые в первом цикле содержат различное количество плато: одно для  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , два – для  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ , а также отличаются напряжением разряда. К 50 циклу разряда различия между электродами снижаются и на всех кривых разряда проявляются два плато – при 1,45 В и 1,33–1,30 В. Два плато регистрируются и на кривой заряда.

Образование в растворе катионов  $\text{Mn}_{(\text{p})}^{2+}$  при восстановлении  $\text{MnO}_2$  в цинк-ионных аккумуляторах отвечает за снижение ёмкости аккумулятора на первых циклах разряда-заряда [4]. Для предотвращения снижения ёмкости в электролит добавляют растворимые соли  $\text{Mn}(\text{II})$  [3]. Электрохимическое окисление  $\text{Mn}_{(\text{p})}^{2+}$  до  $\text{MnO}_2$  – один из процессов, приводящих к изменению фазового состояния и микроструктуры диоксида марганца на электроде. Целью данного исследования являлось установление роли катионов  $\text{Mn}_{(\text{p})}^{2+}$  в окислительно-восстановительных процессах на электродах  $\text{MnO}_2$  в составе цинк-ионных аккумуляторов.



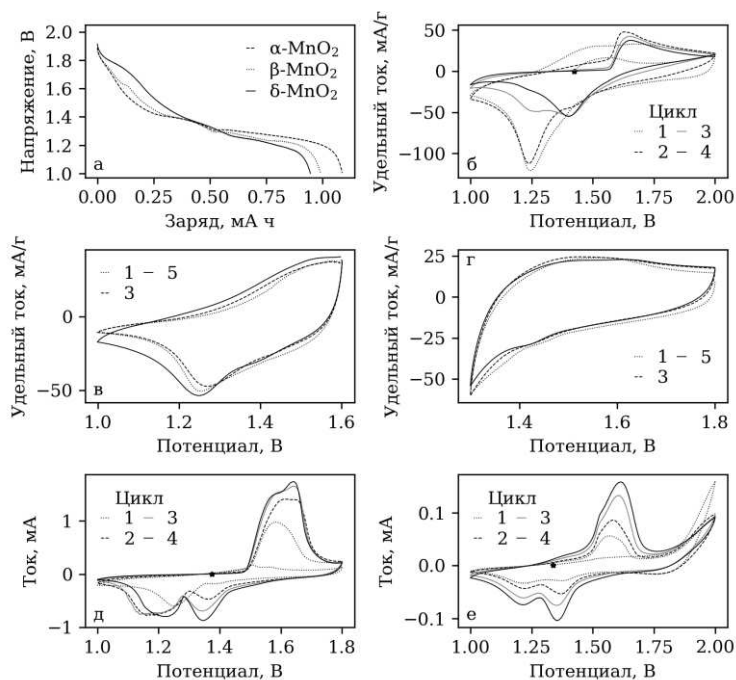
**Рисунок 1 – Кривые разряда аккумулятора  $\text{Zn-MnO}_2$  с электролитом  $\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л) и различными полиморфными модификациями  $\text{MnO}_2$  на положительном электроде в первом (а) и пятидесятом (б) циклах**

Процессы, протекающие на электродах, содержащих  $\text{MnO}_2$  в различных полиморфных модификациях, исследовали методом циклической вольтамперометрии. Рабочий электрод представлял собой композицию на основе порошка  $\text{MnO}_2$  с высокодисперсным углеродом (проводящая добавка) и поливинилиденфторидом (связующее) в соотношении 8:1:1 по массе. Электрод сравнения и вспомогательный электрод представляли собой цинковые пластины. Электролитом выступал раствор  $\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л) и раствор, содержащий  $\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л) и  $\text{MnSO}_4$  (0,1 моль/л).

На рисунке 2а приведены кривые гальваностатического разряда ячейки током 100 мкА до 1 В. Циклическая вольтамперограмма ячейки с электролитом без добавки  $\text{MnSO}_4$  приведена на рисунке 2б. На катодных сканах присутствуют два пика при 1,25 В и 1,4 В, на анодных – при 1,55 В и 1,65 В. Максимальный ток в пиках при 1,25 В и 1,55 В снижается, а катодный ток при 1,4 В увеличивается с увеличением номера цикла. Таким образом, на протяжении этих циклов исходный  $\text{MnO}_2$ , демонстрирующий катодный пик при 1,25 В, преобразуется в соединение, для которого характерен пик при 1,4 В. Снижение интенсивности катодного пика при 1,25 В и анодного пика при 1,5 В практически не происходит, если напряжение заряда ограничить

сверху до 1,6 В, как показано на рисунке 2в. Циклирование же электрода в интервале потенциалов 1,3–1,8 В (выше области катодного пика при 1,25 В) показывает, что рост пика при 1,4 В в этом случае не происходит (рис. 2г). Таким образом, анодный процесс при потенциале выше 1,6 В соответствует необратимому окислению соединения, содержащегося в системе после получения катодного пика при 1,25 В. Когда на электроде присутствует и исходная полиморфная модификация  $\text{MnO}_2$ , и продукт окисления при 1,65 В, при разряде наблюдаются пики, соответствующие им всем.

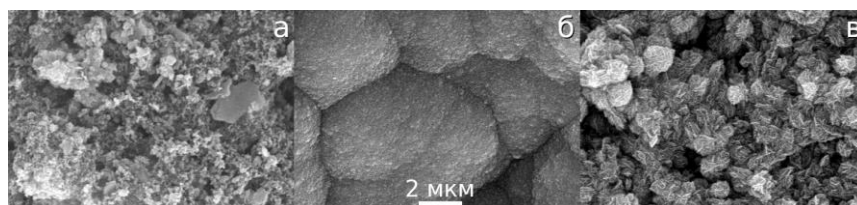
В электролите с добавкой  $\text{MnSO}_4$  при потенциале выше 1,8 В относительно электрода сравнения (рис. 2д) наблюдается интенсивный анодный ток. В этой области потенциалов единственным устойчивым продуктом окисления  $\text{Mn}^{2+}$  является диоксид марганца, поэтому ток соответствует процессу окисления  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_2$ . На протяжении четырёх циклов катодные пики растут – это означает, что на электроде появляется всё больше  $\text{MnO}_2$ . Если область потенциалов ограничить интервалом 1–1,8 В (рис. 2е), рост интенсивности пиков снижается, но присутствует.



**Рисунок 2 – Разрядные кривые электродов  $\text{MnO}_2$  в растворе  $\text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4$  в третьем цикле (а), циклические вольтамперограммы  $\delta\text{-MnO}_2$  в растворе  $\text{ZnSO}_4$  (б, в, г) и в растворе  $\text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4$  (д,е).**

Осаждение  $\text{MnO}_2$  на  $\delta\text{-MnO}_2$ -электрод при циклировании охарактеризовано методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 3а показан снимок электрода до электрохимических экспериментов. Диоксид марганца на исходном электроде представлен наноразмерными хлопьями, собранными в агрегаты. Снимок электрода после

осаждения на него  $\text{MnO}_2$  (рис. 3б) значительно отличается: поверхность электрода покрыта более крупными и гладкими агрегатами диоксида марганца. После трёх циклов разряда-заряда током (рис. 3в) поверхность электрода также покрыта слоем осаждённого вещества. Таким образом, осаждающийся диоксид марганца блокирует доступ электролита к веществу под его слоем и отвечает за разряд-заряд аккумулятора в поздних циклах и форму разрядной кривой на рис. 1б.



**Рисунок 3 – СЭМ-изображения исходных электродов  $\delta\text{-MnO}_2$  (а), электродов  $\delta\text{-MnO}_2$  после осаждения  $\text{MnO}_2$  (б), электродов  $\delta\text{-MnO}_2$  после циклирования (в)**

**Заключение.** Добавка соли  $\text{Mn}^{2+}$  к электролиту водного цинкового аккумулятора с положительным электродом из  $\text{MnO}_2$  приводит к ускорению переосаждения  $\text{MnO}_2$ , что обуславливает свойства аккумулятора в поздних циклах. Наиболее быстро этот процесс протекает при зарядке аккумулятора напряжением выше 1,8 В. Наличие нескольких стадий разряда-заряда на циклических вольтамперограммах и разрядных кривых связано с присутствием на электроде нескольких фаз диоксида марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» на 2021–2025 гг. (научно-исследовательские работы 20210562 и 20211465).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu, X. Rechargeable Zn– $\text{MnO}_2$  batteries: advances, challenges and perspectives / X.Li [et al.] // *Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 31. – No. 12. – P. 122001.
2. Siamionau, U. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: How critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? / U. Siamionau [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2022. – Vol. 523. – P. 231023.
3. Pan, H. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions / H.Pan [et al.] // *Nature Energy*. – 2016. – Vol. 1. – No. 5. – P. 1-7.
4. Stoševski, I. Formation of  $\text{Mn}_x\text{Zn}_y(\text{OH})_z\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —not intercalation of Zn—is the basis of the neutral  $\text{MnO}_2/\text{Zn}$  battery first discharge reaction / I. Stoševski [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 390. – P. 138852.